

A5



JP10030764

Biblio

Page 1

Drawing



FUEL HOSE

Patent Number: JP10030764
Publication date: 1998-02-03
Inventor(s): MURAKAMI KOYO; ITO HIROAKI; KATAYAMA KAZUTAKA; KAWASAKI MINORU
Applicant(s): TOKAI RUBBER IND LTD
Requested Patent: ☐ JP10030764
Application Number: JP19960186445 19960716
Priority Number(s):
IPC Classification: F16L11/10; B32B27/16; B32B27/30; F02M37/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent adhesiveness after heat aging and oscillation bending even under severe condition requiring heat resistance and oscillation resistance by laminating a plasma-treated outer surface layer of a fluorine resin tubular inner layer and a thermoplastic resin outer layer through silane coupling agent.

SOLUTION: A thermoplastic resin outer layer 2 is laminated on an outer periphery of a fluorine resin tubular inner layer 1. An outer peripheral surface layer 1a of the inner layer 1 is plasma-treated. The plasma-treated outer peripheral surface layer 1a is laminated on the thermoplastic resin outer layer 2 through silane coupling agent. The outer peripheral surface layer 1a of the plasma-treated fluorine resin tubular inner layer 1 contains fluorine and carbon whose F/C ratio is 90 percent of its initial value (a) or lower. Mutual function of the silane coupling agent on the surface layer 1a after plasma-treatment is strengthened, and adhesiveness is improved.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-30764

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月3日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| F 1 6 L 11/10 | | | F 1 6 L 11/10 | B |
| B 3 2 B 27/16 | | | B 3 2 B 27/16 | |
| | | | 27/30 | D |
| F 0 2 M 37/00 | 3 2 1 | | F 0 2 M 37/00 | 3 2 1 A |
| // C 0 8 L 27/12 | | | C 0 8 L 27/12 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平8-186445

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月16日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 村上 公洋

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 弘昭

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 片山 和孝

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

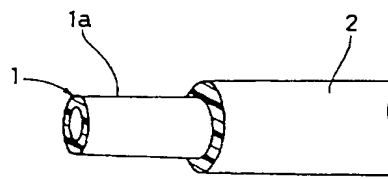
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料ホース

(57) 【要約】

【課題】 より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性が優れ、接着信頼性の高い燃料ホースを提供する。

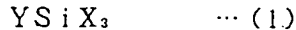
【解決手段】 フッ素樹脂製管状内層1の外周に、熱可塑性樹脂製外層2が積層形成された燃料ホースであって、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1aがプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部1aと上記熱可塑性樹脂製外層2とが、シラン系カップリング剤を介して積層形成されている。

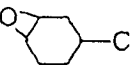


- 1: フッ素樹脂製管状内層
 1a: プラズマ処理およびカップリング剤塗布処理を施した外周表層部
 2: 熱可塑性樹脂製外層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂製管状内層の外周に、熱可塑性樹脂製外層が積層形成された燃料ホースであって、上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部と上記熱可塑性樹脂製外層とが、シラン系カップリング剤を介して*



上記式(1)において、Xは $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ または $-OC_2H_4OCH_3$ であり、Yは $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5-$ 、 $NH_2CONHC_2H_5-$ 、 $-C_2H_4-$ または $CH_2-CHCH_2OC_2H_5-$ である。

【請求項3】 上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部が、上記プラズマ処理により下記(A)の処理層に形成されている請求項1または2記載の燃料ホース。

(A) フッ素原子数(F)と炭素原子数(C)との比(F/C)が、下記の式(2)を満足する値に設定されている。

$$【数1】 (F/C) \leq a \times 0.9 \quad \cdots (2)$$

【上記式(2)において、aは(F/C)の初期値である。】

【請求項4】 上記フッ素樹脂製管状内層および熱可塑性樹脂製外層の少なくとも一方が、一層もしくは多層構造であり、かつ、これら層のうち少なくとも一層が導電性を有している請求項1～3のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項5】 上記フッ素樹脂製管状内層が、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体からなる層であり、かつ、上記熱可塑性樹脂製外層が、ポリアミド樹脂からなる層である請求項1～4のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースに関するものであり、詳しくは、フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層とから構成される燃料ホースであって、上記両層の接着強度が高い燃料ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースは、種々のゴム層や樹脂層を組み合わせた多層構造となっている。この多層構造の燃料ホースのなかでも、内層がフッ素樹脂から形成され、この内層の外周面に熱可塑性樹脂製外層が積層形成された2層構造の燃料ホースが実用されている。これは、フッ素樹脂が、

* 積層形成されていることを特徴とする燃料ホース。

【請求項2】 上記シラン系カップリング剤が、下記の一般式(1)で表されるものである請求項1記載の燃料ホース。

【化1】

薬品およびガソリン等に対する耐腐食性を有するとともに、ガソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対する耐性(耐サワーガソリン性)にも優れているため、燃料と直接接するホース内層の形成材料として最適だからである。そして、上記熱可塑性樹脂製外層は、ホースの補強層として形成されるものであり、これにより、燃料ホースに耐圧性等の力学的特性が付与される。

【0003】 上記構成の燃料ホースの製造において、フッ素樹脂製内層をそのままの状態で用いるのではなく、上記熱可塑性樹脂製外層と接合するフッ素樹脂製内層の外周面を改質処理することが行われている。これは、通常、フッ素樹脂が、他の構成材料に対する接着性が著しく低いという特性を有しており、例えば、接着剤を用いた接着処理だけでは上記両層が強固に接着しないからである。そこで、フッ素樹脂製内層の表面をコロナ放電処理等で処理し、この処理済みフッ素樹脂製内層の外周に上記熱可塑性樹脂製外層を積層形成した燃料ホースが提案されている(特公平8-5167号公報)。このような燃料ホースは、実際に自動車等の燃料配管に実用化されており、例えば、ガソリタンク用配管等として使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の燃料ホースを、例えば、エンジンルーム内の配管等に使用する場合、熱老化後および振動屈曲後の接着性に関して充分とは言えない。これは、従来の燃料ホースをエンジンルーム内の配管等に使用する場合には、ガソリタンク用配管等に使用する場合に比べて、雰囲気温度の上昇や、エンジン振動の影響を燃料ホースが直接受けやすいためである。したがって、より高度な耐熱性および振動耐久性が要求される環境下、例えば、上記のように、エンジンルーム内の配管等においては、上記従来の燃料ホースでは、熱老化後および振動屈曲後の接着性等



が不十分であることから、層間が剥離し、結果、燃料ホースが閉塞する等の問題が生じる。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性が優れ、接着信頼性の高い燃料ホースの提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の燃料ホースは、フッ素樹脂製管状内層の外周に、熱可塑性樹脂製外層が積層形成された燃料ホースであって、上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部と上記熱可塑性樹脂製外層とが、シラン系カップリング剤を介して積層形成されているという構成をとる。

【0007】すなわち、本発明者らは、フッ素樹脂の他の構成材料に対する接着強度の向上を目的として、一連の研究を重ねた。その過程で、フッ素樹脂の接着性の発現機構を詳細に調べたところ、フッ素樹脂層の表層部をプラズマ処理すれば、他の材料に対する接着性が発現することを突き止めた。これは、フッ素樹脂層の表層部を、プラズマ処理により活性化すれば、フッ素樹脂の分子骨格からフッ素原子と水素原子とが離脱して、炭素ラジカルが生成し、ついで空気中の酸素と反応して官能基が生成すると同時に表面が凹凸形状になるためと推察される。しかし、このプラズマ処理のみでは、先に述べたより厳しい耐熱性および振動耐久性の要求に対して、極度な評価を行うと接着の低下が認められる。そこで、さらに研究を重ねた結果、プラズマ処理後の表層部にシラン系カップリング剤を用い、これを介して、上記フッ素樹脂層の表層部と熱可塑性樹脂層とを積層形成すれば、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性が優れ、接着信頼性が向上することを見だし、本発明に到達した。

【0008】また、上記シラン系カップリング剤として、上記一般式(1)で表されるものを用いた場合には、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上することを突き止めた。

【0009】さらに、プラズマ処理を施した上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部を、フッ素原子数(F)と炭素原子数(C)との比(F/C)が前記式(2)を満足する値に設定された処理層に形成することにより、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上することを突き止めた。なお、本発明において、上記フッ素樹脂のフッ素原子数(F)および炭素原子数(C)は、X線光電子分光法(ESCA)で測定した値をいう。



【0010】そして、上記フッ素樹脂製管状内層および熱可塑性樹脂製外層の少なくとも一方が、一層もしくは多層構造であり、かつ、これら層のうち少なくとも一層が導電性を有していれば、燃料(ガソリン等)がホース内部を流れた際に発生する静電気をホース外部へ放電して逃がすことが可能となるため、静電気による燃料への引火等の事故を未然に防止することが可能となることを突き止めた。

【0011】また、上記フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との組み合わせにおいて、上記フッ素樹脂製管状内層が、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体からなる層であり、かつ、上記熱可塑性樹脂製外層が、ポリアミド樹脂からなる層であれば、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、特に熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上することを突き止めた。

【0012】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0013】本発明の燃料ホースは、例えば、図1に示すように、フッ素樹脂製管状内層1の外周に、熱可塑性樹脂製外層2が積層形成されたものであり、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、このプラズマ処理済み外周表層部と上記熱可塑性樹脂製外層2とが、シラン系カップリング剤を介して積層形成されたものである。図において、1aは、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部であって、プラズマ処理およびシラン系カップリング剤が塗布されている状態を示している。

【0014】上記フッ素樹脂製管状内層1の形成材料であるフッ素樹脂としては、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルコキシエチレンの3元共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの3元共重合体等があげられ、これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐ガソリン透過性、成形加工性が優れるという理由から、ETFE、PVDF、ECTFEが好ましく、特に好ましくは、ETFEである。

【0015】上記フッ素樹脂には、物性改良等の目的により充填剤を適宜に配合することが可能である。このよ

うな充填剤としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、カーボンブラック、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、二酸化モリブデン、ウィスカー、短繊維類、黒鉛、金属粉等があげられる。この充填剤の配合割合は、フッ素樹脂100重量部（以下「部」と略す）に対し、30部以下の範囲である。

【0016】また、上記フッ素樹脂製管状内層1を形成するフッ素樹脂には、燃料（ガソリン等）がホース内部を流れた際に発生する静電気を逃がす目的で導電性を付与することが好ましい。このフッ素樹脂への導電性の付与は、例えば、フッ素樹脂に導電剤を配合することにより、その目的を達成することができる。上記導電剤としては、カーボンブラック、微細なステンレス繊維等の導電剤があげられる。この導電剤の配合割合は、フッ素樹脂100部に対し、0.5～30部の範囲に設定することが好ましい。この範囲で導電剤を配合することにより、得られる燃料ホースのフッ素樹脂製管状内層1の体積抵抗率が $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下となって、発生する静電気をホース外部へ放電して逃がすことが可能となる。この結果、静電気による燃料への引火等の事故を未然に防止することが可能となる。

【0017】そして、このような充填剤や導電剤を配合したフッ素樹脂のみを使用して管状内層（単層）を形成する他、充填剤等を配合したフッ素樹脂から形成された層と充填剤等の無配合フッ素樹脂から形成された層とを積層して多層構造の管状内層としてもよい。なお、上記導電剤を配合する場合の多層構造のフッ素樹脂製管状内層の態様としては、通常、燃料と接触する最内層が導電剤配合フッ素樹脂を用いて形成されるが、本発明は、これに限定されない。すなわち、多層構造のフッ素樹脂製管状内層において、その最内層（導電剤無配合）を薄肉に形成し、この最内層の外周に直接形成される層を、導電剤が配合されたフッ素樹脂を用いて形成することによっても、発生する静電気を燃料ホース外部に逃がすことが可能である。

【0018】上記フッ素樹脂製管状内層1は、上記フッ素樹脂を用いて、例えば、押出成形等により形成され、このフッ素樹脂製管状内層1の外周表層部に対し、プラズマ処理が施される。このプラズマ処理としては、放電用ガスを導入しながら、減圧に保ったチャンバーに高周波をかけて発生したプラズマ雰囲気中にさらす減圧プラズマ処理や、常圧で放電用ガスを導入したチャンバーに高周波をかけて発生したプラズマ雰囲気中にさらす常圧プラズマ処理等があげられるが、均一な処理が得られやすいという理由から、減圧プラズマ処理が特に好ましい。

【0019】上記プラズマ処理は、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部が、フッ素原子数（F）と炭素原子数（C）との比（F/C）が下記の式（2）を満足す

る値に設定された処理層に形成されるように設定することが好ましい。すなわち、上記処理層において、フッ素原子数（F）と炭素原子数（C）との比（F/C）が上記式（2）の値を満足しなければ、接着信頼性が不十分となるからである。

【0020】

【数2】 $(F/C) \leq a \times 0.9 \quad \dots (2)$

【上記式（2）において、aは（F/C）の初期値である。】

【0021】このように、上記プラズマ処理によって、フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部のフッ素原子数（F）と炭素原子数（C）との比（F/C）が、プラズマ処理前におけるフッ素原子数と炭素原子数との比（初期F/C）に対して90%以下となることによって、プラズマ処理後の表層部に施されるシラン系カップリング剤との相互作用が強固となり、熱老化後および振動屈曲後の接着性が優れるようになる。さらに、70%未満となることによって、この接着性は良好になる。

【0022】上記熱可塑性樹脂製外層2は、ホースに構造強度を付与するために、上記フッ素樹脂製管状内層1の外周に積層形成されるものである。この熱可塑性樹脂製外層2の形成材料としては、特に限定するものではなく、例えば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の樹脂や、これらの樹脂を変性した変性樹脂等があげられる。なかでも、耐熱性および加水分解性に優れるという理由から、ポリアミド樹脂が特に好ましい。このポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12等があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、成形加工性に優れるという理由から、ナイロン11、ナイロン12が特に好ましい。

【0023】そして、上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料であるポリアミド樹脂等には、加工特性の改善および柔軟性の向上のために、必要に応じて、可塑剤が配合される。この可塑剤としては、スルホンアミド類、オキシ安息香酸エステル類等があげられる。この可塑剤の配合割合は、通常、ポリアミド樹脂100部に対して、20部以下の範囲に設定される。

【0024】また、上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料であるポリアミド樹脂等に対しても、導電性付与等の目的により、前述した導電剤を配合することが可能である。そして、この導電剤の配合割合や導電剤を配合したポリアミド樹脂等の使用態様は、前述のフッ素樹脂製管状内層の場合と同様である。

【0025】そして、上記フッ素樹脂製管状内層1と上記熱可塑性樹脂製外層2とは、シラン系カップリング剤を介して積層形成される。このシラン系カップリング剤としては、特に限定するものではないが、下記の一般式（1）で表されるものが特に好ましい。これらは単独で

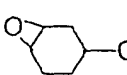
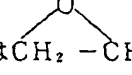
もしくは2種以上併せて用いられる。

【0026】

*【化2】

*



上記式(1)において、Xは $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ または
 $-OC_2H_4OCH_3$ であり、Yは $CH_2=CH-$ 、
 $CH_2=C(CH_3)COOC_2H_5-$ 、 $NH_2CONHC_2H_5-$ 、
 $-C_2H_4-$ または  $-CHCH_2OC_2H_5-$ である。

【0027】上記一般式(1)で表されるシラン系カップリング剤のなかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -(ウレイドプロピル)トリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0028】上記シラン系カップリング剤は、通常、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 n -プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、 n -ヘキサン、トルエン、キシレン等の有機溶剤に希釈して使用される。また、必要に応じてフェノール等との混合溶液に希釈して使用することもできる。この場合、メタノール等で希釈した上記シラン系カップリング剤の溶液の濃度としては、1~20重量% (以下「%」と略す) が好ましく、特に好ましくは、1~10%である。すなわち、上記溶液の濃度が1~20%の範囲外であれば、接着性が劣るからである。

【0029】そして、上記シラン系カップリング剤溶液は、例えば、上記プラズマ処理が施されたフッ素樹脂製管状内層1の外周表層部の表面に塗布される。この塗布方法としては、上記所定濃度に調製されたシラン系カップリング剤溶液が充填された溶液槽中に、上記フッ素樹脂製管状内層1を浸漬させる方法が特に好ましいが、これ以外にも、上記シラン系カップリング剤溶液を、フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表層部の表面にはけやスプレー等で塗布する方法や、上記シラン系カップリング剤溶液を滴下する方法等があげられる。上記シラン系カップリング剤の塗布量(メタノール等の溶液を除く)は、上記フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表層部1cm²に対して、 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ である。すなわち、シラン系カップリング剤の塗布量が、 $1 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2$ 未満であれば、シラン系カップリング剤の付着量が少なすぎるため上記フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との接着性が劣るからであり、逆に、 $1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ を超えると、シラン系カップリング剤が何層にも

付着するため付着性が劣るからである。

【0030】本発明の燃料ホースは、上記各材料を用い、例えば、つぎのようにして作製することができる。これを図2にもとづいて説明する。

【0031】まず、内層押出成形機3により上記フッ素樹脂が押し出されてフッ素樹脂製管状内層1が形成される。このフッ素樹脂製管状内層1は、通常、内径4~50mm程度、厚み0.05~1mm程度の範囲に設定される。

【0032】つぎに、上記フッ素樹脂製管状内層1は、シール部4を通過し、減圧プラズマ処理装置5の反応室6に導かれる。この反応室6内は、安定したプラズマを発生させるために、真空装置(真空ポンプ)7により減圧状態にされた後、ガス供給装置8により放電用ガスが導入され、0.005~8 Torrの減圧状態に維持される。上記放電用ガスとしては、Arガスを単独で使用する事が好ましいが、ArガスとN₂ガスとの混合ガス、あるいはN₂ガス単独でもよい。

【0033】そして、電極9a間がプラズマ処理ゾーンであり、この電極9a間にフッ素樹脂製管状内層1が導かれ、このフッ素樹脂製管状内層1の外周表層部に対してプラズマ処理が施される。このプラズマ処理は、高周波電源10およびマッチングボックス11を用いて、マッチングのとれた高周波高出力電流を電極9aに所定時間加えることにより上記電極9a間で放電を行い、上記放電用ガスを電離させてプラズマ状態を生成することにより行われるものである。このときの周波数は、0.1~1000MHzの範囲であり、好ましくは、1~100MHzの範囲である。また、高周波電源の出力は、2~400Wの範囲であり、好ましくは、5~300Wである。処理時間は、フッ素樹脂の種類やサイズ等によって適宜決定されるものであるが、通常1~180秒の範囲であり、好ましくは、3~60秒の範囲である。このような減圧プラズマ処理を施すことにより、フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部を、上記特定の処理層(A)とすることができる。

【0034】なお、この処理層(A)の形成のためのプ

ラズマ処理条件は、用いるフッ素樹脂等の種類等により適宜決定されるものである。また、この処理層(A)形成のための減圧プラズマ処理としては、含Arガス雰囲気下のグロー放電プラズマ処理が好ましい。このグロー放電プラズマ処理によれば、上記処理層(A)を容易に形成することが可能だからである。また、このグロー放電プラズマ処理は、減圧条件も厳しくする必要がないため、用いる減圧プラズマ処理装置5も高性能のものではなく、通常のものをを用いることができるという利点もある。含Arガスとしては、Arガス単独の他、ArガスとN₂ガス、H₂ガス、O₂ガス等との混合ガスを用いることができる。この混合ガスの場合、Arガスの割合は、ガス全体に対し、Arガスが50容量%以上であることが好ましい。

【0035】ついで、上記プラズマ処理が施されたフッ素樹脂製管状内層1は、シール部4を通過して減圧プラズマ処理装置5外に導出され、上記所定濃度に調製されたシラン系カップリング剤溶液が充填されたシラン系カップリング剤溶液槽12に導かれる。そして、上記フッ素樹脂製管状内層1が、上記シラン系カップリング剤溶液槽12を通過する間に、上記フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表面層部の表面にシラン系カップリング剤溶液が塗布されることになる。この場合、シラン系カップリング剤の塗布量(溶液を除く)は、前述のように、上記フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表面層部1cm²に対して、1×10⁻⁹~1×10⁻⁴g/cm²の範囲に設定するのが好ましい。そして、このシラン系カップリング剤の塗布量は、シラン系カップリング剤溶液の濃度や、上記フッ素樹脂製管状内層1の上記シラン系カップリング剤溶液槽12中への浸漬時間および通過速度等を制御することにより適宜に調整される。

【0036】つづいて、上記シラン系カップリング剤溶液が塗布された上記フッ素樹脂製管状内層1は、乾燥機13に導かれ、シラン系カップリング剤溶液中のメタノール等の溶媒が除去される。上記乾燥機13は、上記シラン系カップリング剤溶液が塗布された上記フッ素樹脂製管状内層1の表面から上記溶媒を迅速に除去できるものであれば特に限定はなく、例えば、赤外線ランプ、熱風乾燥機、減圧乾燥機等があげられる。なかでも、乾燥効率が良いという理由から、熱風乾燥機、減圧乾燥機を用いることが好ましい。そして、熱風乾燥機を用いる場合には、40~180℃×1~60秒間程度の条件で、上記溶媒を除去することができる。また、減圧乾燥機を用いる場合には、室温~80℃×0.5~30秒間程度の条件で上記溶媒を除去することができる。そして、減圧乾燥の場合は、つぎに述べる熱可塑性樹脂製外層押出成形機14で通常使用する減圧を利用することができるため、複雑な設備を必要とすることなく、連続化が容易であるという点で好ましい。

【0037】そして、上記溶媒が除去され、シラン系カップリング剤のみが塗布された上記フッ素樹脂製管状内層1は、上記乾燥機13外に導出され、直ちに外層押出成形機14により熱可塑性樹脂が上記管状内層1の外周に押し出されて熱可塑性樹脂製外層2が形成される。この熱可塑性樹脂製外層2の厚みは、0.2~4mmの範囲、好ましくは0.5~3mm程度の範囲である。そして、上記フッ素樹脂製管状内層1および熱可塑性樹脂製外層2は、巻き取り機15によって巻き取られる。このような一連の連続した工程を経て、本発明の燃料ホースが作製される。

【0038】上記燃料ホースの製法では、マンドレルを使用せずに燃料ホースを作製する製法について説明したが、本発明の燃料ホースの製法は、例えば、図3に示すように、マンドレル供給装置16から上記内層押出成形機3にマンドレル17を供給し、マンドレル17上にフッ素樹脂製管状内層1を形成することによっても上記と同様の燃料ホースを製造することも可能である。図3において、マンドレル供給装置16、マンドレル17を用いる以外は基本的に図2と同じ構成であり、同一部分には同一符号を付している。ホースの製造において、マンドレル17を使用するのは、ホースの形状を保持しながら工程を進めるためであり、特に、本発明の燃料ホースのフッ素樹脂製管状内層1は、0.05~1.00mmの薄肉であるため、マンドレル17を使用しないとホースに潰れが生じその中空状態を保持することが困難となる。このように、フッ素樹脂製管状内層1が潰れてしまうと、この外周への熱可塑性樹脂製外層2等の形成が困難となる。しかし、前述のように、減圧プラズマ処理を行えば、マンドレル17を使用しなくとも、このような問題は生じない。すなわち、フッ素樹脂製管状内層1は、その内部が大気圧であり、一方、減圧プラズマ処理装置5内は、前述のように0.005~8Torrの低圧条件であるため、上記管状内層1を上記減圧プラズマ処理装置5内に導入すると、その圧力差により、フッ素樹脂製管状内層1は、マンドレル17なしでもそのホース形状を保持することができる。また、マンドレル17の使用が省略されると、ホースからのマンドレル17抜き取り工程が必要なくなり、燃料ホースの製造効率がより一層向上するようになる。

【0039】また、上記燃料ホースの製法において、管状内層形成工程、減圧プラズマ処理工程、カップリング剤塗布工程、溶媒乾燥工程、上記管状内層1の外周に熱可塑性樹脂製外層2を形成する工程の5つの工程を連続して行う例をあげたが、これに限定されるものではない。例えば、内層押出成形機3からフッ素樹脂を押出してフッ素樹脂製管状内層1を形成し、これを巻き取り機(図示せず)に直ちに巻き取る。そして、この巻き取り機に巻き取った管状内層1を、改めて、減圧プラズマ処理装置5に供給し、減圧プラズマ処理、カップリング剤

塗布処理、溶媒乾燥処理および熱可塑性樹脂製外層形成処理を施してもよい。これは、一部バッチ式の工程をとることにより、管状内層1や熱可塑性樹脂製外層2の材料種類の変更が簡便になるという利点があるからである。

【0040】そして、上記燃料ホースの製法において、2層構造の燃料ホースの製法について説明したが、本発明は、これに限定するものでない。すなわち、本発明の燃料ホースの基本構造は、フッ素樹脂製管状内層1の外周に熱可塑性樹脂製外層2が形成された2層構造（図1参照）であるが、この熱可塑性樹脂製外層2上にさらに補強糸層やゴム製外層もしくは熱可塑性エラストマー製外層を形成した、3層構造、4層構造等の多層構造燃料ホースとしてもよい。

【0041】上記3層構造の燃料ホースの例としては、図4に示すような、フッ素樹脂製管状内層1の外周表面部1a上に、熱可塑性樹脂製外層2が形成され、この熱可塑性樹脂製外層2の外周にゴム製外層18もしくは熱可塑性エラストマー製外層18が形成された燃料ホースがあげられる。

【0042】上記ゴム製外層18の形成材料としては、特に限定するものではないが、例えば、エピクロルヒドリンゴム（CO）、エピクロルヒドリンとエチレンオキシドとの等モルのコポリマー（通称ECO、別名CHC）、アクリルニトリルブタンジエンゴム（NBR）とポリ塩化ビニル（PVC）とのブレンドゴム（NBR/PVC）、クロロブレンゴム（CR）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CPE）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）等があげられる。このなかでも、耐熱性や耐オゾン性等の特性が優れるという理由から、CO、ECO、NBR/PVC、CSM、EPDM、EPM等が好ましい。

【0043】また、上記熱可塑性エラストマー製外層18の形成材料としては、ウレタン系、オレフィン系、ニトリル系、アミド系等の熱可塑性エラストマーがあげられる。

【0044】そして、上記ゴム製外層18もしくは熱可塑性エラストマー製外層18の厚みは、通常0.5～5.0mm、好ましくは0.5～3.0mm程度である。このように、外層18を形成した燃料ホースは、耐火炎性や耐チッピング性を備えるようになる。

【0045】また、上記4層構造の燃料ホースの例としては、図5に示すような、フッ素樹脂製管状内層1の外周表面部1a上に、熱可塑性樹脂製外層2が形成され、この熱可塑性樹脂製外層2の外周に補強糸層19が形成され、この補強糸層19の外周にゴム製外層18もしくは熱可塑性エラストマー製外層18が形成された燃料ホースがあげられる。上記補強糸層19は、麻や綿等の天然素材の糸や、ポリエステル糸、ビニロン糸、ナイロン

糸等の合成糸、あるいはワイヤー等の金属製糸を用い、編組機により形成される。このように、補強糸層19を形成すれば、燃料ホースの耐圧性が向上するようになる。また、この4層構造の燃料ホースの外層18の厚みや形成材料は、上記3層構造の燃料ホースの外層18と同様である。

【0046】上記のような、補強糸層19や外層18を形成する場合は、図2に示す外層押出成形機14の後に、編組機や押出成形機等を配置し、これらの装置による編組工程や、押出工程を経ることにより、上記補強糸層19や外層18が形成された多層構造の燃料ホースを製造することができる。

【0047】また、図6に示すように、減圧プラズマ処理装置5にフッ素樹脂製管状内層1を導入する前に、冷却ゾーン20を通過させて冷却することが好ましい。これは、押出成形直後のフッ素樹脂製管状内層1が高温であるため柔らかく、その管状形状の保形性が悪いからである。また、同様の理由から、熱可塑性樹脂製外層2の押出成形機14の直後にも冷却ゾーン（図示せず）を設け、これを通過させて冷却することが最も好ましい。なお、図6において、図2と同一部分には同一符号を付している。

【0048】つぎに、本発明において使用する減圧プラズマ処理装置について詳しく説明する。

【0049】上記燃料ホースの製造の説明において、図2に示すように、内部電極9aを有する減圧プラズマ処理装置5をあげたが、これに限定するものではない。この内部電極の装置の他、例えば、図7に示すような、減圧プラズマ処理装置5の外周に誘導コイル電極9bを備えた減圧プラズマ処理装置5があげられる。なお、図7において、図2と同一部分には同一符号を付している。

【0050】また、上記のように、本発明のプラズマ処理は、大気圧より低い減圧状態で行うことが好ましく、減圧プラズマ処理装置5のシール部4のシール性が悪いと、装置内の減圧状態を一定状態に制御することが困難となり、安定したプラズマを発生させることができなくなる。特に、長さが長いホースを連続して製造する場合は、この問題は深刻である。前述のように、従来の減圧プラズマ処理装置5を用いる場合は、バッチ式の処理を施すか、あるいは、装置のホース導入、導出部分に、差動排気方式を利用した減圧ゾーンを、多段階に設置する必要があった。この場合、前者のバッチ式処理を施すことは、著しく製造効率を低下させることとなり、また後者の場合は、特殊な装置（減圧ゾーン）を減圧プラズマ処理装置5に設置する必要があるため、設備コストがかかるという問題がある。

【0051】そこで、本発明では、減圧プラズマ処理装置5のシール部4をゴム弾性体により形成することにより、減圧プラズマ処理装置5の気密性を保持して上記製造効率低下の問題や設備コストの問題を解決している。



【0052】上記ゴム弾性体としては、硬度45～80（JIS A）のものを使用することが好ましい。ゴム弾性体の種類は、特に限定するものではないが、シリコンゴムやNBRを用いると好結果が得られる。すなわち、このような好適の種類や硬度のゴム弾性体を用いて形成されたシール部4は、一定速度で減圧プラズマ処理装置5内に導入、導出されるホース（フッ素樹脂製管状内層1）に対する密着追従性に優れるため、上記ホースの導入、導出速度を高速度（約5～20m/分）としても、減圧プラズマ処理装置5内の気密性が保たれる。

【0053】そして、このようにホースの導入、導出速度を高速度とすることにより、燃料ホースの製造効率を向上させることが可能となる。そして、このゴム弾性体製シール部の形状は、例えば、図8に示すシール4aおよび図9に示すシール4bがあげられる。両図において、1はフッ素樹脂製管状内層を示す。図8に示すように、ゴム弾性体（シール4a）を、外形状が略円錐台形状で全体形状をカップ形状とすると、ホース（フッ素樹脂製管状内層1）との接触部分が小さくなって接触摩擦が低下しホースを円滑に装置内に導入あるいは装置外に導出することが可能となるとともに、装置の気密性も充分保持することが可能となる。なお、同図において、矢印は、ホース進行方向を示す。また、図9に示すように、ゴム弾性体（シール4b）を円盤状としてもよい。このように、シール部4を円盤状のゴム弾性体を用いて形成すると、減圧プラズマ処理装置5の気密性をさらに高めることができるようになる。

【0054】また、図10に示すように、シール部4をシール室としてもよい。図示のように、このシール室は、筒状体21の両端部に、円盤状ゴム弾性体製シール4bが形成されている。また、上記筒状体21の胴部には、配管22が連結しており、この配管22を介して、このシール室内と真空ポンプ（図示せず）が連結されている。また、図において、1は、フッ素樹脂製管状内層である。このシール室は、上記真空ポンプにより、後述する予備真空室23の減圧状態と略同じ減圧状態となっている。このように、シール部4が、シール室の態様をとることにより、減圧プラズマ処理装置5の気密性が向上するようになる。なお、上記筒状体21の両端部には、図8に示すシール4aを形成しても同様の好結果が得られる。

【0055】そして、シール部4のその他の態様としては、図11に示すように、シール部4を二段階として予備真空室23を設けてもよい。この予備真空室23は、仕切り板24によって、反応室6と隔てられた気密空間となっており、またこの予備真空室23は、配管22を介して真空ポンプ26と連結されている。図において、25は、上記配管22の途中に設けられたバルブを示



す。そして、この予備真空室23のホース（フッ素樹脂製管状内層1）が出入りするシール部4は、上記ゴム弾性体製シールにより形成されている。このゴム弾性体製シールの形状としては、特に限定するものではなく、上記の2種類の形状4a、4bのものや上記シール室の形態があげられるが、好ましくは円盤状ゴム弾性体製シール4b（図9参照）である。なお、図11において、図2と同一部分には同一符号を付している。

【0056】上記予備真空室23を介したフッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理装置5に対する導入、導出は、つぎのようにして行われる。まず、導入の場合は、フッ素樹脂製管状内層1が、予備真空室23の一端側からシール部4を通して予備真空室23内に導入されてこれを通過し、この予備真空室23の他端側のシール部4を通過して減圧プラズマ処理装置5内に導入される。また、上記管状内層1の導出は、これと逆の順序で行われる。そして、上記フッ素樹脂製管状内層1が予備真空室23内を通過する際には、真空ポンプ26の作用により、配管22を通して、予備真空室23内が反応室6よりも穏やかな減圧状態（約0.1～10 Torr）となっている。このように、予備真空室23を設けることにより、ホース導入、導出部からの外部空気の減圧プラズマ処理装置5内への混入が完全に防止されるようになる。この結果、反応室6内の減圧状態を正確に制御することができ、安定したプラズマを発生させることが可能となる。

【0057】このように、上記所定の条件で減圧プラズマ処理を施すことにより、フッ素樹脂製管状内層1の外周表層部1aを、特定のF/C比の範囲の処理層（A）に形成することができる。このF/C比は、前述のように、ESCAで測定した値をいう。このESCAは、光電子分光装置（例えば、5600Ci、ULVACPHI社製）を用い、減圧プラズマ処理されたフッ素樹脂製管状内層1の外周面を分析する方法である。そして、この光電子分光装置の測定条件は、例えば、下記に示す通りである。

【0058】

励起X線：Al、K $\alpha_{1,2}$ 線（1486.6eV）

X線出力：10kV、20mA

温度：20℃

真空度：3×10⁻⁸Torr

【0059】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0060】まず、実施例および比較例に先立ち、下記の表1に示すシラン系カップリング剤A～Fを準備した。

【0061】

【表1】

| | | |
|---|---|------------------------------------|
| シ ラ ン 系 カ ッ プ リ ン グ 剤 | A | ビニルトリメトキシシラン |
| | B | ビニルトリエトキシシラン |
| | C | γ- (メタクリロキシプロピル) トリメトキシシラン |
| | D | γ- (ウレイドプロピル) トリエトキシシラン |
| | E | β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン |
| | F | γ-グリシドキシ-プロピルトリメトキシシラン |

【0062】

【実施例1～6】上記フッ素樹脂製管状内層1および上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表2および表3に示す材料を用い、かつ、上記シラン系カップリング剤として、後記の表2および表3に示す種類のシラン系カップリング剤A～Fを用い、前述の図2に示す方法に従って燃料ホースを製造した。

【0063】すなわち、まず、上記内層押出成形機3によりETFEを押し出して、内径6.0mm、厚み0.25mmのETFE製管状内層1を形成した。ついで、このETFE製管状内層1を減圧プラズマ処理装置5内の放電室(反応室)6まで導入した。この放電室6は、真空ポンプ7により 10^{-3} Torrに減圧された後、ガス供給装置8からArガス(放電用ガス)が供給されて0.07Torrの減圧状態とした。

【0064】そして、上記放電室6の電極9a間に、ETFE製管状内層1を導入し、高周波電源10およびマッチングボックス11によりインピーダンス整合させた周波数13.56MHz、出力250Wの高周波電力を電極9aに印加してグロー放電を発生させてプラズマを生成し、上記ETFE製管状内層1の外周表層部1aに対してプラズマ処理を行い処理層を形成した。

【0065】つぎに、上記プラズマ処理を施したフッ素樹脂製管状内層1を、上記シラン系カップリング剤の3%エタノール溶液が充填されたシラン系カップリング剤溶液槽12に導入し、上記フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表層部1aの表面に、上記シラン系カップリング剤溶液を塗布した。なお、このシラン系カップリング剤溶液の塗布において、シラン系カップリング剤の塗布量(エタノール溶液を除く)は、上記フッ素樹脂製管状内層1のプラズマ処理済み外周表層部1aに対して、 $3 \times 10^{-7} \text{g/cm}^2$ となるように行った。

【0066】つづいて、上記シラン系カップリング剤溶液が塗布された上記フッ素樹脂製管状内層1を、乾燥機13に導入し、上記フッ素樹脂製管状内層1の表面から上記エタノール溶媒を除去した。なお、乾燥機13とし

て減圧乾燥機を用い、室温×3秒間の条件で上記エタノール溶媒を除去した。

【0067】そして、上記溶媒除去後のシラン系カップリング剤のみが塗布されたフッ素樹脂製管状内層1を外層押出成形機14へ供給し、厚み0.75mmのナイロン12(PA12:可塑剤7%含有)製外層2を積層形成し、これを巻き取り機15に巻き取ることにより目的とする燃料ホースを得た。なお、上記ナイロン12製外層2の形成は、ナイロン12を240℃に設定した外層押出成形機14により形成した。

【0068】

【実施例7】上記フッ素樹脂製管状内層1を2層構造とし、その最内層および最外層の形成材料として、それぞれ後記の表3に示す材料を用いた。すなわち、2台の押出し成形機を用いて、最内層である導電ETFE層の厚みが0.08mm、最外層であるETFE層の厚みが0.17mmの2層構造のフッ素樹脂製管状内層を形成した。それ以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0069】なお、上記最内層である導電ETFE層の形成材料としては、下記に示す組成からなる形成材料を用いた。

【0070】〔導電ETFE層の形成材料〕導電性カーボンブラックとしてケッチェンEC(ケッチェンブラック・インターナショナル社製)を用い、このケッチェンECをETFEに15%配合した。

【0071】

【実施例8】上記フッ素樹脂製管状内層1の外周に形成する熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表3に示す導電ナイロン12を用いた以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0072】なお、上記導電ナイロン12は、下記に示す組成からなるものである。

〔導電ナイロン12の形成材料〕導電性カーボンブラックとしてケッチェンEC(ケッチェンブラック・インターナショナル社製)を用い、このケッチェンECをナイ

ロン12に13%配合した。

【0073】

【実施例9】減圧状態を0.12 Torrとした以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0074】

【比較例1】上記フッ素樹脂製管状内層1および上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表4に示す材料を用い、シラン系カップリング剤の塗布処理を施さない以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0075】

【比較例2】上記フッ素樹脂製管状内層1および上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表4に示す材料を用い、かつ、上記シラン系カップリング剤として、後記の表4に示す種類のシラン系カップリング剤を用い、プラズマ処理を施さない以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0076】

【比較例3, 4】上記フッ素樹脂製管状内層1および上*

*記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表4に示す材料を用い、かつ、上記シラン系カップリング剤として、後記の表4に示す種類のシラン系カップリング剤を用い、上記プラズマ処理に代えてコロナ処理を施した以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。上記コロナ処理は図14に示す装置を用い、周波数20kHz、出力0.4kwの条件にて、大気中で行った。なお、図14において、31は高周波電源、39は電極である。

10 【0077】

【比較例5】上記フッ素樹脂製管状内層1および上記熱可塑性樹脂製外層2の形成材料として、後記の表4に示す材料を用い、上記シラン系カップリング剤に代えて、エポキシ樹脂系接着剤（東亜合成化学工業社製、BX-60）の20%エタノール溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして燃料ホースを製造した。

【0078】

【表2】

| | | 実 施 例 | | | | |
|------------------|----|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| フッ素樹脂製管状内層 | 内層 | ETFE | ETFE | ETFE | ETFE | ETFE |
| | 外層 | — | — | — | — | — |
| 初期に対する表面処理後のF/C比 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 表面処理 | | プラズマ処理 | プラズマ処理 | プラズマ処理 | プラズマ処理 | プラズマ処理 |
| シラン系カップリング剤 | | A | B | C | D | E |
| 熱可塑性樹脂製外層 | | PA12 | PA12 | PA12 | PA12 | PA12 |

【0079】

【表3】

| | | 実 施 例 | | | |
|----------------------|----|------------|------------|------------|------------|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 |
| フッ素樹脂製管状 内層 | 内層 | ETFE | 導電 ETFE | ETFE | ETFE |
| | 外層 | — | ETFE | — | — |
| 初期に対する表面処理後 のF/C比 | | 0.5 | 0.5 * | 0.5 | 0.7 |
| 表面処理 | | プラズ マ処理 | プラズ マ処理 | プラズ マ処理 | プラズ マ処理 |
| シラン系カップリング剤 | | F | A | A | A |
| 熱可塑性樹脂製外層 | | PA12 | PA12 | 導電 PA12 | PA12 |

* : 実施例7のF/C比は、2層構造であるフッ素樹脂製内層のうち、外層であるETFE層の表面における値である。

【0080】

* * 【表4】

| | | 比 較 例 | | | | |
|----------------------|----|------------|------|-----------|-----------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| フッ素樹脂製管状 内層 | 内層 | ETFE | ETFE | ETFE | ETFE | ETFE |
| | 外層 | — | — | — | — | — |
| 初期に対する表面処理後 のF/C比 | | 0.5 | 1.0 | — | — | 0.5 |
| 表面処理 | | プラズ マ処理 | — | コロナ 処理 | コロナ 処理 | プラズ マ処理 |
| シラン系カップリング剤 | | — | A | A | C | * |
| 熱可塑性樹脂製外層 | | PA12 | PA12 | PA12 | PA12 | PA12 |

* : シラン系カップリング剤に代えて、エポキシ樹脂系接着剤を用いた。

【0081】 以上のようにして製造した実施例1～9品および比較例1～5品の燃料ホースを用いて、フッ素樹脂製管状内層1の処理層の原子組成(F/C)、初期の接着強度、ガソリン浸漬後の接着強度、熱老化後の接着強度および屈曲試験での剥離性について、下記の基準に従い比較評価を行った。その結果を、下記の表5～7に

併せて示す。

【0082】 【フッ素樹脂製管状内層の処理層の原子組成】 ESCAにより調べた。すなわち、光電子分光装置(5600Ci ULVAC PHI社製)を用い、下記に示す条件で測定を行った。

【0083】

励起X線: Al、 $K\alpha_{1,2}$ 線 (1486.6 eV)

X線出力: 10 kV、20 mA

温度: 20°C

真空度: 3×10^{-8} Torr

【0084】〔初期の接着強度〕接着強度の測定は、JIS K 6301に準拠して行った。すなわち、図12に示すように、燃料ホースを長さ(L)10mmとなるようにリング状に切断し、さらに長手方向に切開して試験サンプルとした。この試験サンプルの切開面よりフッ素樹脂製管状内層1および熱可塑性樹脂製外層2を一部剥離し、これら各剥離端を引張試験機の挟み治具によって固定し、この引張試験機により引張速度25mm/分で引張試験を行った。この引張試験により得られた荷重を、上記両層間の接着強度とした。

【0085】〔ガソリン浸漬試験後の接着強度〕上記接着強度の測定に用いる試験サンプルを、40°C、168時間の条件でガソリン(Fuel C)に浸漬後、上記接着強度の測定と同様にして、フッ素樹脂製管状内層1とこの内層の外周に形成された熱可塑性樹脂製外層2と*

*の接着強度を測定した。

【0086】〔熱老化試験の接着強度〕上記接着強度の測定に用いる試験サンプルを、125°C、240時間の条件で加熱処理した後、上記接着強度の測定と同様にして、フッ素樹脂製管状内層とこの外周に形成された熱可塑性樹脂製外層との接着強度を測定した。

【0087】〔屈曲試験での剥離性〕図13に示すように、燃料ホース41(250mm)の両端を振動試験機のジョイント42に固定し、雰囲気温度80°C中で燃料ホース41内に擬似ガソリン(Fuel C:メタノール=85:15、体積比)液を循環させ、燃料ホース41の片端41aを矢印方向に振巾±10mm、周波数1000cpmの条件で500時間振動耐久試験を実施した後、上記接着強度の測定と同様にして、フッ素樹脂製管状内層1とこの外周に形成された熱可塑性樹脂製外層2との接着強度を測定した。

【0088】

【表5】

| | 実 施 例 | | | | |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 初期の接着強度 (N/mm) | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.7 | 3.7 |
| ガソリン浸漬後の 接着強度 (N/mm) | 3.3 | 3.2 | 3.3 | 3.0 | 3.0 |
| 熱老化後の接着強度 (N/mm) | 3.4 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.2 |
| 屈曲試験での剥離性 (N/mm) | 3.1 | 3.1 | 3.1 | 2.8 | 2.8 |

【0089】

【表6】

| | 実 施 例 | | | |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|
| | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 初期の接着強度 (N/mm) | 3.7 | 3.8 | 3.8 | 3.7 |
| ガソリン浸漬後の 接着強度 (N/mm) | 2.9 | 3.3 | 3.1 | 2.9 |
| 熱老化後の接着強度 (N/mm) | 3.2 | 3.4 | 3.3 | 3.2 |
| 屈曲試験での剥離性 (N/mm) | 2.8 | 3.1 | 3.1 | 2.8 |

【0090】

* * 【表7】

| | 比 較 例 | | | | |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 初期の接着強度 (N/mm) | 3.5 | 0.1 | 1.0 | 1.2 | 2.0 |
| ガソリン浸漬後の 接着強度 (N/mm) | 2.5 | 0 | 0.6 | 0.6 | 1.7 |
| 熱老化後の接着強度 (N/mm) | 2.6 | 0 | 0.9 | 1.1 | 1.8 |
| 屈曲試験での剥離性 (N/mm) | 2.6 | 0.1 | 0.7 | 0.8 | 1.5 |

【0091】上記表5および表6の結果から、実施例1～9品の燃料ホースは、初期の接着強度、ガソリン浸漬後の接着強度、および熱老化後の接着強度の全てにおいて優れており、しかも屈曲試験での剥離性も優れていることが分かった。

【0092】これに対して、上記表7の結果から、比較例1～5品の燃料ホースは、初期の接着強度、ガソリン浸漬後の接着強度、および熱老化後の接着強度の全ての特性において実施例品よりも劣り、特に熱老化後の接着強度が著しく劣ることが分かった。

【0093】

【発明の効果】以上のように、本発明の燃料ホースは、フッ素樹脂製管状内層の外周に、熱可塑性樹脂製外層が積層形成された燃料ホースであって、上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部がプラズマ処理され、かつ、この

プラズマ処理済み外周表層部と上記熱可塑性樹脂製外層とが、シラン系カップリング剤を介して積層形成されている。そのため、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性が優れ、接着信頼性が向上する。

【0094】また、上記シラン系カップリング剤として、上記一般式(1)で表されるものを用いた場合には、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上する。

【0095】さらに、プラズマ処理を施した上記フッ素樹脂製管状内層の外周表層部を、フッ素原子数(F)と炭素原子数(C)との比(F/C)が前記式(2)を満足する値に設定された処理層に形成することにより、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下に



においても、熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上する。

【0096】そして、上記フッ素樹脂製管状内層および熱可塑性樹脂製外層の少なくとも一方が、一層もしくは多層構造であり、かつ、これら層のうち少なくとも一層が導電性を有していれば、燃料（ガソリン等）がホース内部を流れた際に発生する静電気をホース外部へ放電して逃がすことが可能となるため、静電気による燃料への引火等の事故を未然に防止することが可能となる。

【0097】また、上記フッ素樹脂製管状内層と熱可塑性樹脂製外層との組み合わせにおいて、上記フッ素樹脂製管状内層が、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体からなる層であり、かつ、上記熱可塑性樹脂製外層が、ポリアミド樹脂からなる層であれば、より厳しい耐熱性および振動耐久性が要求される環境下においても、特に熱老化後および振動屈曲後の接着性がより一層向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料ホースの構成図である。

【図2】本発明の燃料ホースの製法を説明する模式図である。

【図3】本発明の燃料ホースの製法において、マンドレルを用いた例を説明する模式図である。

【図4】本発明の燃料ホースにおいて、外層を設けた例を示す構成図である。

【図5】本発明の燃料ホースにおいて、補強糸層および



外層を設けた例を示す構成図である。

【図6】本発明の燃料ホースの製法において、冷却ゾーンを設けた例を説明する模式図である。

【図7】本発明の燃料ホースの製法において、誘電コイル電極を有する減圧プラズマ処理装置を用いた例を説明する模式図である。

【図8】本発明における減圧プラズマ処理装置のシール部を説明する構成図である。

【図9】本発明における減圧プラズマ処理装置のその他のシール部を説明する構成図である。

【図10】本発明における減圧プラズマ処理装置のその他のシール部を説明する構成図である。

【図11】本発明の燃料ホースの製法において、予備真空室を有する減圧プラズマ処理装置を用いた例を説明する模式図である。

【図12】燃料ホースの接着強度を測定する際に使用する試験サンプルの構成図である。

【図13】燃料ホースの屈曲試験での剥離性の測定を説明する模式図である。

【図14】比較例におけるコロナ放電処理装置の構成図である。

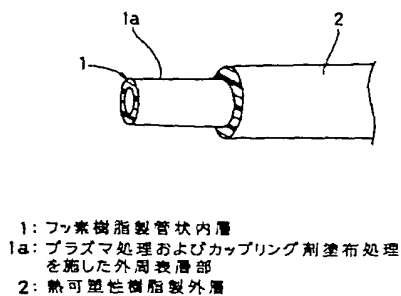
【符号の説明】

1 フッ素樹脂製管状内層

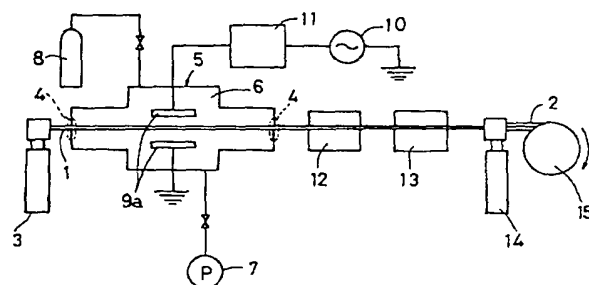
1a プラズマ処理およびカップリング剤塗布処理を施した外周表層部

2 熱可塑性樹脂製外層

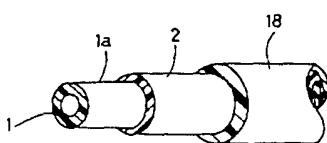
【図1】



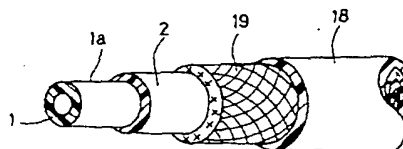
【図2】



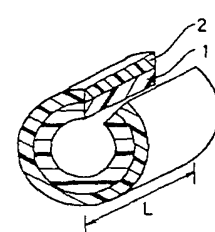
【図4】



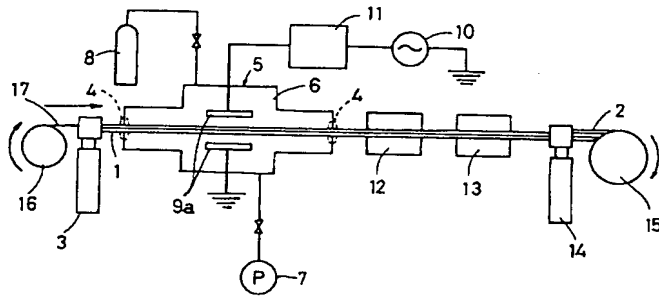
【図5】



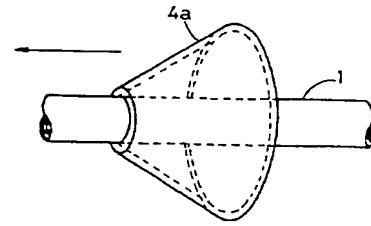
【図12】



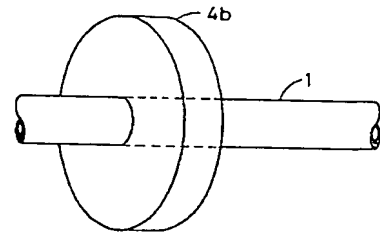
【図3】



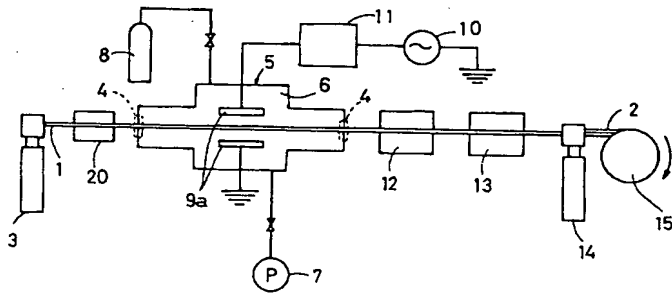
【図8】



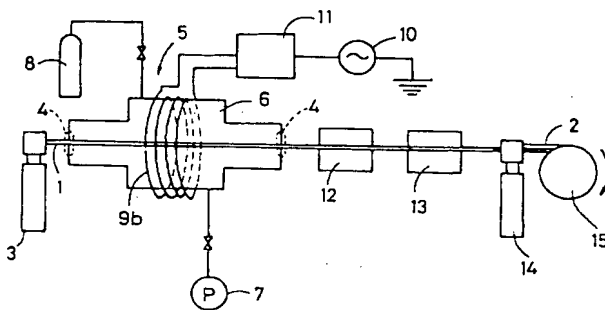
【图9】



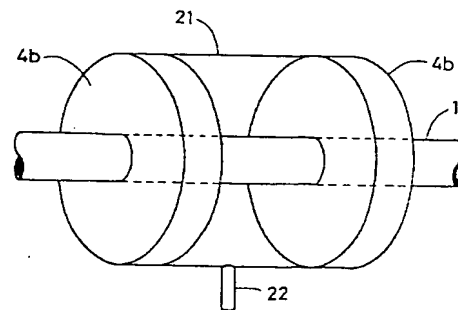
【図6】



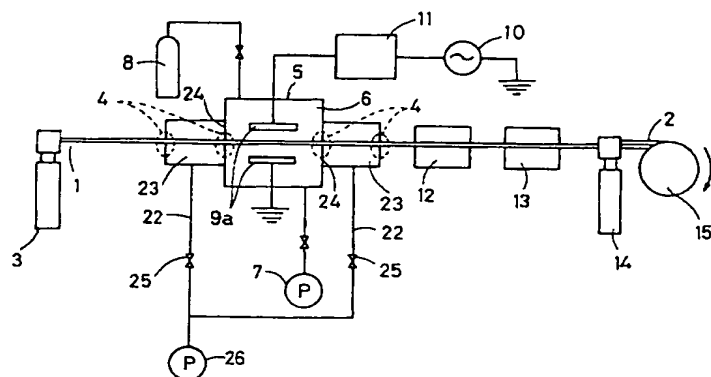
【图7】



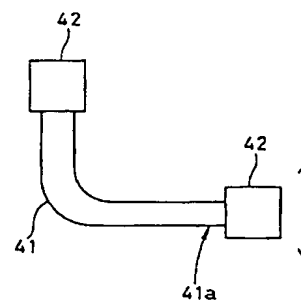
【図 10】



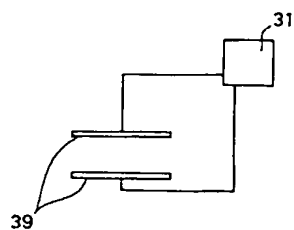
【図11】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 川崎 実
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地
東海ゴム工業株式会社内